Ueber arsenhaltige

Derivate des Aethylbenzols

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

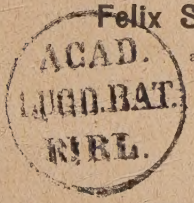
hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Felix Schneemann,

aus Danzig.



Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

1902.

Referent: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Einleitung.

Tertiäre Verbindungen der aliphatischen Radikale mit Elementen der fünften Gruppe, wie Stickstoff, Phosphor und Arsen sind schon seit langer Zeit bekannt; so wurde beispielsweise das Trimethylarsin $As(CH_3)_3$, eine in der Kälte erstarrende Flüssigkeit, von Hofmann[1] und Cahours[2] erhalten, das Triäthylarsin $As(C_2H_5)_3$ von Hofmann[3] und Landolt[4] untersucht und weiter das Tripropylarsin von Cahours[5] dargestellt.

Analoge Verbindungen mit aromatischen Radikalen herzustellen, gelang A. Michaelis und W. La Coste, welche das Triphenylarsin durch Einwirkung von Phenylchlorarsin auf Quecksilberdiphenyl, sowie durch Erhitzen des Phenylarsenoxydes erhielten:

$$3\,C_6H_5AsO = (C_6H_5)_3As + As_2O_3.$$

Später fanden A. Michaelis und Gleichmann,[6] dass das Triphenylphosphin durch Einwirkung von

1) Jahrb. 1855. 538.
2) Anm. 92, 361, 112, 228.
3) Ann. 103, 357,
4) Ann. 89, 321.
5) Jahrb. 1873 519.
6) Ann. 229, 296; Ber. XV, 802.

Natrium auf eine ätherische Lösung von Phosphenylchlorid und Brombenzol entsteht:

$$C_6H_5PCl_2 + 2\,C_6H_5Br + 4\,Na = (C_6H_5)_3P + 2\,NaBr + 2\,NaCl,$$

und zuletzt verallgemeinerten A. Michaelis und Reese[1] diese Reaktion, indem sie Natrium auf eine ätherische Lösung von Halogenäthyl und den Chloriden des Phosphors, Arsens und Antimons einwirken liessen.

Die organischen Reste treten dabei an den Phosphor, an das Arsen oder das Antimon, während das Halogen der anorganischen Chloride, wie auch des Brombenzols, mit dem Natrium sich zu Chlor- bez. Bromnatrium verbindet. Bedeutet M beispielsweise das dreiwertige Atom eines anorganischen Chlorides, wie PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$, so wird der chemische Vorgang bei der Bildung dieser Körper durch folgende Formel veranschaulicht:

$$MCl_3 + 3\,C_6H_5Br + 6\,Na = (C_6H_5)_3M + 3\,NaCl + 3\,NaBr.$$

Die Elemente der Stickstoffgruppe treten hier als dreiwertige auf, aber die entstandenen Verbindungen zeigen ungesättigten Charakter, und es lassen sich aus denselben andere Verbindungen darstellen, in denen das Arsen, der Phosphor, das Antimon die Rolle von fünfwertigen Elementen spielen.

Von den tertiären Arsinen ist bereits eine grosse Anzahl bekannt. Dieselben sind von A. Michaelis in seinen neuesten Veröffentlichungen[2] zusammengestellt und mögen hier folgen:

1) Ann. 229, 296.
2) Ann. 320.

		Schmelzp.
Triphenylarsin	$(C_6H_5)_3As$	59°
Trianisylarsin	$(CH_3OC_6H_4)_3As$	156°
Triphenetylarsin	$(C_2H_5OC_6H_4)_3As$	98°
Diphenyl-p-tolylarsin	$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ CH_3C_6H_4\end{matrix}\right\}As$	50°
Phenyl-p-ditolylarsin	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ (CH_3C_6H_4)_2\end{matrix}\right\}As$	101°
Tribenzylarsin	$(C_6H_5CH_2)_3As$	104°
p-Tritolylarsin	$(CH_3C_6H_4)_3As$	146°
m-Tritolylarsin	$(CH_3C_6H_4)_3As$	96°
m-Trixylylarsin	$[(CH_3)_2C_6H_5]_3As$	166°
Phenyl-m-dixylylarsin	$C_6H_5(CH_3C_6H_3)_2As$	99°
Tripseudocumylarsin	$[(CH_3)_3C_6H_2]_3As$	223°
Phenyldipseudocumylarsin	$C_6H_5[(CH_3)_3C_6H_2]_2As$	138,5°
Trimesitylarsin	$[(CH_3)_3C_6H_2]_3As$	170°
p-Tricumylarsin	$(C_3H_7C_6H_4)_3As$	140°
Tritertiärbutylphenylarsin	$(C_4H_9C_6H_4)_3As$	235°
α-Trinaphtylarsin	$(C_{10}H_7)_3As$	252°
β-Trinaphtylarsin	$(C_{10}H_7)_3As$	165°

In dieser Reihe fehlt noch das Triäthylphenylarsin, während die Phosphorderivate des Aethylbenzols bekannt sind, indem Lewschinski[1] das Aethylphenylchlorphosphin darstellte und eine Reihe von Derivaten desselben erhielt.

Meine Aufgabe war es nun, die entsprechenden Arsenverbindungen des Aethylbenzols darzustellen. Ich schlug zur Gewinnung derselben den von A. Michaelis[2] beschriebenen allgemeinen Weg ein, indem ich zunächst das Triäthylphenylarsin darstellte und von diesem aus

1) Ann. 293, 314.
2) Ann. 320, 272.

durch Erhitzen mit Arsentrichlorid zu den primären Verbindungen überging.

Die im Jahre 1871 von Thorpe[1] gegebene Darstellungsweise des p-Bromäthylbenzols durch Hinzufügen molekularer Mengen Broms zu Aethylbenzol in der Kälte, unter Zusatz von etwas Jod, führt in jedem Fall zu einem Gemisch von o- und p-Verbindung. Es ist indes durchaus notwendig, die reine para-Verbindung zu verarbeiten, da die sonst erhaltenen arsenhaltigen Körper durch die entstandene ortho-Verbindung verunreinigt sind und alsdann unter keinen Umständen krystallisieren.

Man kann jedoch diese ortho-Verbindung, entsprechend dem von Wallach[2] bei der Darstellung des p-Bromtoluols angegebenen Verfahren, ziemlich vollständig entfernen, indem man wiederholt das Gemisch mit dem halben Volumen rauchender Schwefelsäure schüttelt, wobei die ortho-Verbindung sulfuriert wird während die para-Verbindung unverändert erhalten bleibt.

Der Beweis hierfür, sowie die Beschreibung der Darstellung erfolgen im experimentellen Teil.

Diese Methode habe ich nun zur Darstellung grösserer Mengen des p-Bromäthylbenzols immer benutzt, da sie von den in der Litteratur angegebenen Darstellungsweisen die beste Ausbeute gab.

Die von Aschenbrandt[3] veröffentlichte Methode gab nur ein sehr unbefriedigendes Resultat; man lässt nach derselben Natrium auf p-Dibrombenzol und Aethyl-

1) Zeitschr. 1871.
2) Ann. 154, 295.
3) Ann. 216, 222.

jodid einwirken, wobei naturgemäss nur das p-Bromäthylbenzol entstehen kann. Es resultierte dabei aber aus 118 g in Arbeit genommenen p-Dibrombenzol nur 11 g roher para-Verbindung, die bei weiterem Fraktionieren auf 4 g zusammenschmolz.

Auch wurde versucht, das p-Bromäthylbenzol nach dem von Verley abgeänderten Verfahren von Friedel und Crafts darzustellen, indem ich unter vermindertem Druck und bei niederer Temperatur auf ein Gemisch von Bromäthyl und Brombenzol Aluminiumchlorid einwirken liess und ebenso auch das Verfahren von A. W. Hofmann[1] „Synthese aromatischer Monamine durch Atomwanderung im Molekül" angewandt, indem zuerst durch Erhitzen des salzsauren Aethylanilins im Druckrohr bei hoher Temperatur das p-Amidoäthylbenzol dargestellt und dieses nach dem Sandmeyer'schen Verfahren in das p-Bromäthylbenzol übergeführt wurde.

Dieser letzte Versuch der Darstellung des p-Bromäthylbenzols ist eingehend im experimentellen Teil beschrieben worden.

Vermittelst des so erhaltenen p-Bromäthylbenzols wurde nun das Triäthylphenylarsin nach dem eingangs erwähnten Allgemeinverfahren tertiärer aromatischer Verbindungen der fünften Gruppe nach A. Michaelis dargestellt.

Dasselbe bildet farblose Krystalle, die erheblich niedriger schmelzen (78°), als das homologe Tritolylarsin (146°) und giebt leicht eine Reihe von Derivaten, in denen das Arsen fünfwertig auftritt.

1) Ber. VII, 527.

Lässt man z. B. Chlor oder Brom auf eine Lösung des tertiären Arsins in Tetrachlorkohlenstoff einwirken, so bildet sich fast quantitativ das Dichlorid.

$(C_6H_4.C_2H_5)_3AsCl_2$, beziehentlich das Dibromid, aus welchem wiederum durch Behandeln mit kaustischem Alkali in verdünnt alkoholischer Lösung das Hydroxyd erhalten wird.

Dagegen konnte bei Einwirkung von Jod auf eine solche Lösung eine krystallinische Jodverbindung nicht gewonnen werden.

Sehr leicht addiert sich Halogenalkyl mit quantitativer Ausbeute an das Triäthylphenylarsin.

Schwefelwasserstoff fällt aus einer sehr verdünnten alkoholischen Lösung des Oxydes nach längerem Einleiten das Sulfid $(C_6H_4.C_2H_5)_3.As = S$.

Mit Quecksilberchlorid entsteht die Doppelverbindung $(C_6H_4.C_2H_5)_3.As.HgCl_2$ in kleinen weissen Krystallen, und durch Eintragen des Arsins in eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure erhält man in reichlicher Ausbeute ein in langen Nadeln schön krystallisierendes Oxyd der Nitroverbindung

$$(C_6H_3.C_2H_5.NO_2)_3As = O.$$

Indess gelang es nicht, durch Behandeln dieses Oxydes mit Reduktionsmitteln den Sauerstoff wieder abzuspalten, um so zu einem nitrierten Arsin der Formel $(C_6H_3C_2.H_5.NO_2)_3As$ zu gelangen.

Versuche in dieser Richtung, beispielsweise Kochen der Verbindung mit phosphoriger Säure etwa 10 Stunden am Rückflusskühler, wie auch Einschliessen ins Druckrohr und Erhitzen auf 120°, führten zu negativem

Resultat: in beiden Fällen wurden braungefärbte, schmierige Massen erhalten.

Leicht und verhältnismässig glatt verläuft die Reduktion des Oxydes der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure. Das hierbei entstandene Triamidotriäthylphenylarsin $(C_6H_3 . C_2H_5 NH_2)_3 As$ gab mit Salzsäure kleine ziemlich beständige Krystalle, während andererseits die Acetyl- wie auch die Benzoylverbindung, ihrer leichten Zersetzbarkeit halber, nicht krystallisiert erhalten werden konnten.

Ferner gelang es, durch Erhitzen der Triarsinverbindung mit Arsentrichlorid im Einschmelzrohr die Monoverbindung: das primäre Aethylphenylchlorarsin nach folgender Gleichung

$$(C_6H_4 . C_2H_5)_3 As + 2 AsCl_3 = 3 C_6H_4 . C_2H_5 AsCl_2$$

darzustellen und hieraus durch Behandeln mit konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd in essigsaurer Lösung die Phenyläthylarsinsäure abzuscheiden.

Schliesslich liess ich auf das Arsin verdünnte Salpetersäure von bestimmtem spezifischen Gewicht einwirken, wodurch ich eine Triphenylmonoäthyldicarbonsäure erhielt.

So wurde durch die Synthese von A. Michaelis und Reese, die zum Teil hervorragend gute Ausbeuten giebt, die Darstellung fast aller möglichen Arsenderivate des Aethylbenzols bewirkt.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung des para-Bromäthylbenzols.

$$C_6H_4\begin{cases}Br & |1\\ C_2H_5 & |4\end{cases}$$

Methode nach Thorpe.

Wie schon in der Einleitung angegeben, habe ich grössere Mengen des p-Bromäthylbenzols nur nach dieser Methode hergestellt, da sie relativ immer noch die beste Ausbeute giebt.

Ich verfuhr dabei in folgender Weise: In einen gewöhnlichen Erlenmeyer-Kolben, dessen Grösse sich nach der darzustellenden Menge richtet, werden molekulare Mengen von Brom und Aethylbenzol unter Zusatz von $^1/_2\%$ Jod gebracht, der Kolben mit einem Steigerohr versehen und, unter öfteren Umschütteln, ein auch zwei Tage lang stehen gelassen; hierauf wäscht man mit verdünnter Natronlauge oder Sodalösung, trocknet über Chlorcalcium und fraktioniert das Rohprodukt. Alsdann wird das Destillat wiederholt mit dem halben Volumen rauchender Schwefelsäure geschüttelt, mit Wasser versetzt und solange im Scheidetrichter mit Wasser behandelt, bis das Ablaufende saure Reaktion nicht mehr zeigt.

Von dem im Scheidetrichter verbleibenden trennt man nach einigem Stehenlassen die sich vielleicht noch abscheidenden Wasserteilchen und nimmt das Bromäthylbenzol mit Aether auf. Die ätherische Lösung wird über Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdunstet und der Rückstand fraktioniert. Das Destillat ist völlig farblos, wasserhell, stark lichtbrechend, riecht nach Anis und siedet bei 199°—204°. Sein spezifisches Gewicht bei 13,5 ist 1,34.°

Der Beweis nun, dass die ortho-Verbindung durch die wiederholte Behandlung mit rauchender Schwefelsäure zerstört worden ist, wird durch die Oxydation des verbleibenden para-Bromäthilbenzols mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erbracht.

Es resultierte nur para-Brombenzoësäure, die den richtigen Schmelzpunkt von 250° zeigte.

Nicht nur die ersten aus der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällten Krystalle hatten diesen Schmelzpunkt, auch die durch Einmengen der Lösung ausgeschiedenen charakterisierten sich als die genannte Säure.

Schliesslich wurde noch die Mutterlauge ausgeäthert und der Schmelzpunkt der beim Verdunsten des ätherischen Auszuges hinterbleibenden Säure festgestellt. Dieser lag ebenso bei 250°, so das also keine ortho-Säure, sondern nur die para-Verbindung gebildet worden war.

II. Darstellung des para-Bromäthylbenzols aus der Amidoverbindung.

Wie ich schon in der Einleitung angegeben, habe ich auch versucht das para-Bromäthylbenzol über die

Amidoverbindung hinweg darzustellen. Es standen mir dazu verschiedene Wege offen:

A nach dem bereits erwähnten Verfahren von A. W. Hofmann.

B nach einer von Beilstein und Kuhlberg[1] gegebenen Darstellungsweise.

A. Darstellung des para-Amidoäthylbenzols nach A. W. Hofmann.

Nach einer in der Litteratur vorliegenden Notiz des genannten Autors wird das para-Amidoätylbenzol[2] durch Erhitzen des salzsauren Aethylanilins im Druckrohr bei hoher Temperatur erhalten. Hierbei wird eine Verschiebung der in der Seitenkette bei findlichen Aethylgruppe in den Kern bewirkt.

Auf Grund dieser Angabe wurden als Vorversuch ca. 20 Gramm Aethylanilin mit starker 39 prozentiger Salzsäure durch Tröpfeln mir Methylorange neutralisiert und das entstandene salzsaure Aethylanilin zur Sirupdicke eingedampft. Nun wurde im Druckrohr 12—18 Stunden auf 300 bis 330° erhitzt, aus dem Rohrinhalt die freie Base abgeschieden und diese wiederholt sorgfältig fraktioniert.

Da die Ausbeute nur sehr gering war, verarbeitete ich in derselben Weise nach und nach 600 Gramm Aethylanilin und machte dabei die Erfahrung, dass die Ausbeuten an Amidoäthylbenzol relativ am gössten, jer geringer der Druckrohrinhalt war

1) Ber. 17, 767.
2) Ber. VII. 527.

In der Hauptsache entstehen bei diesem Prozess viel höher siedende Basen, deren Acetylverbindungen meist bei 142° und darüber schmelzen. Nur der kleinste Teil besteht dabei aus para-Amidoäthylbenzol. So wurden denn aus 600 Gramm Aethylanilin nur 20 Gramm der para-Base gewonnen. Das spezifische Gewicht des erhaltenen para-Amidoäthylbenzols war 0,975 bei 22°, der Siedepunkt lag bei 214°, während A. W. Hofmann den Siedepunkt bei 212°, Beilstein und Kuhlberg bei 216—216,5° liegend angeben.

Durch Kochen des para-Amidoäthylbenzols mit Essigsäureanhydrid wurde die Acetylverbindung dargestellt, deren Schmelzpunkt[1] bei 94° liegt und somit in der That bewiesen, dass die para-Verbindung vorlag.

B. Darstellung des para-Amidoäthylbenzols nach Beilstein und Kuhlberg.

Die genannten Autoren erhielten durch Nitrieren des Aethylbenzols zwei Verbindungen, die sich als ortho- und para Nitroäthylbenzol erwiesen. Das Gemisch wird zu den entsprechenden Amido-Verbindungen reduziert, diese durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid in die Acetylverbindungen übergeführt und lezterer durch Krystallisation getrennt.

Zur Darstellung des Aethylbenzols kann man entweder die Methode von Fittig[1] oder auch die Methode von Friedel und Crafts[2] anwenden. Nach Sempotowsky[3] verwendet man besser statt des von

1) Ann. 131, 30.
2) Ann. chem. (6) 1, 457.
3) Ber. 22, 2662.

Friedel und Crafts angegebenen Jodäthyls das Bromäthyl.

Ich stellte das Aethylbenzol nach beiden Methoden dar und fand, dass die von Sempotowsky angegebene den Vorzug verdient.

Zur Darstellung der Nitroverbindungen trägt man nun allmählich ein Gemisch von 2 Volumen rauchender und 1 Volumen roher Salpetersäure unter guter Kühlung nach und nach in Aethylbenzol ein und fällt nach erfolgter Lösung mit Wasser aus. Das ausgeschiedene Oel wird im Glasstutzen mit Wasser, dann mit Ammoniak und schliesslich im Scheidetrichter wieder mit Wasser gewaschen, hierauf über Chlorcalcium getrocknet und destilliert wobei die bei 226°—251° übergehenden, aus ortho- und para-Nitroäthylbenzol bestehenden Anteile, für sich aufgefangen werden. Das Gemisch beider Nitroverbindungen wird nach den Angaben von Beilstein[1] und Kuhlberg[2] direkt mit Zinn und Salzsäure in ortho- und para-Amidoäthylbenzol übergeführt, die Basen mit Essigsäurechlorid, wie eingangs erwähnt, gekocht und so in die Acetylverbindungen verwandelt.

Längeres Erhitzen der Basen mit Eisessig ist weniger zu empfehlen.

Durch die ungleiche Löslichkeit der ortho- und para-Acetylverbindung in Wasser werden dieselben getrennt.

Aus der konzentrierten Lösung der Acetylverbindungen scheidet sich zunächst in glänzenden Blättchen die para-Verbindung aus, während die leichter

1) Ann. 156, 208.
2) Ber. 17, 767,

lösliche ortho-Verbindung in der Mutterlauge verbleibt, aus der man dann durch weiteres Einengen die ortho-Verbindung erhalten kann.

Bezüglich der Trennung der Acetylverbindungen bin ich jedoch besser zum Ziel gelangt nach einer von M. Schmiz[1] gegebenen Vorschrift, wonach die ortho- und para-Acetylamidoäthylbenzole in einem geräumigen Glaskolben mit sehr viel Wasser zusammengebracht werden und durch diese Mischung ein Dampfstrom geleitet wird.

Sobald sich die Flüssigkeit milchig trübt, wird die Operation unterbrochen. Die noch ungelöste Acetylverbindung setzt sich zu Boden und nach dem Abgiessen der darüber stehenden Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten kleine weisse Blättchen der para-Verbindung ab, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol und fällen der Lösung mit Wasser in vollkommener Reinheit erhalten wurden.

Die im Kolben zurückbleibende noch ungelöste Acetverbindung behandelt man von Neuem in der eben beschriebenen Weise und zwar so lange bis alle Zersetzungsprodukte, deren Bildung sich beim Acetyliren nicht umgehen lassen, in Form einer schwarzbraunen teigartigen Masse zurückgeblieben sind.

Der Schmelzpunkt lag bei 94°. Die Zerlegung der Acetyl-Verbindungen geht mit rauchender Salzsäure sehr leicht vor sich. Das salzsaure Salz der

---

1) M. Schmiz, über einige Derivate des Monoäthylbenzols, Inaug.-Dissertation Rostock, pag, 22 u. Ber. 17, 2801.

Para-Base scheidet sich aus einer konzentrierten mit Salzsäuregas gesättigten Lösung in grossen Tafeln ab, während das salzsaure ortho-Amidoäthylbenzol in feinen weissen Nädelchen anschliesst. Die Darstellung der para-Verbindung in der eben beschriebenen Weise ist zweifelsohne langwierig, sie führt aber zu guten Ausbeuten.

Um nun aus dem in der beschriebenen Weise dargestellten para-Amidoäthylbenzol die Bromverbindung zu erhalten, wandte ich die Sandmeyer'sche Reaktion an und verfuhr zur Ausführung derselben in folgender Weise: Es wurden

10,3 g $CuSO_4$
30,0 „ K Br
66,0 „ Wasser
u. 16,5 g Kupferspähne

in einem mit Steigerohr versehenen Kölbchen bis annähernd zur Entfärbung gekocht, hierauf 10 g (1 Mol.) para-Amidoäthylbenzol hinzugefügt und wieder bis fast zum Kochen erhitzt. Darauf lässt man aus einem Scheidetrichter unter heftigem, fortwährendem Schütteln 7 g (1 Mol) Natriumnitrit in 40 g Wasser gelöst, tropfenweise in das mit Rückflusskühler versehene Kölbchen einfliessen. Nach der Wasserdampfdestillation wird das Destillat mit Natronlauge alkalisch gemacht, das para-Bromäthylbenzol mit Aether extrahiert, getrocknet, der Aether verdunstet und der Rückstand schliesslich fraktioniert. Die Ausbeute betrug 4 g para-Bromäthylbenzol.

Kalt zu diazotieren ist nach den dabei gemachten Erfahrungen hinsichtlich der Ausbeute weniger empfehlenswert; ich lasse indess das von mir angewandte Verfahren, weil in gewisser Weise leicht und praktisch ausführbar hier folgen:

Reines Kupferbromür wird mit der entsprechenden Menge para-Amidoäthylbenzol und wenig Salzsäure versetzt und aus einem Scheidetrichter Natriumnitritlösung tropfenweise unter Schütteln in der Kälte zugesetzt. Nach beendeter Reaktion wird eine Stunde lang vorsichtig erhitzt, das Reaktionsprodukt ausgeäthert, der Aether verdunstet, und Entfernung des Phenols mit Natronlauge versetzt und schliesslich wieder ausgeäthert. Hierauf wird destilliert.

Darstellung des p-Triäthylphenylarsins.

$$(C_6H_4.C_2H_5)^3As.$$

Zur Darstellung des Triäthylphenylarsins wurde die von A. Michaelis und Reese[1] ausführlich beschriebene am Eingang dieser Abhandlung angeführte Synthese angewandt:

$$3\,(C_6H_4)\begin{cases} C^2H^5 \\ Br \end{cases} + AsCl^3 + 6\,Na =$$

$$(C_6H_4.C_2H_5)^3As + 3\,NaBr + 3\,NaCl.$$

In einen Rundkolben von ca. 1 l Inhalt werden 500 g völlig wasserfreien Aethers gegeben und 50 g

1) Ann. 229, 296.

metallischen Natriums in Band, Draht oder feinen Scheiben eingetragen. Nachdem der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden worden ist, werden 111 g p-Bromäthylbenzol mit 42 g Arsentrichlorid zusammengemischt hinzugefügt und der Kolbeninhalt sich selbst überlassen. Wird die Mischung allmählich zugesetzt, so verläuft die Reaktion ruhig und gleichförmig, doch ist es immerhin ratsam, ein Wasserbad mit kaltem Wasser bez. ein nasses Tuch bereit zu halten, um einer etwa stürmisch werdenden Reaktion durch Abkühlen des Kolbens Einhalt zu thun. Nach Verlauf von 8—10 Stunden ist die Reaktion beendet. Man lässt die klare ätherische Lösung, die etwas gelb gefärbt ist, noch ca. 24 Stunden stehen, um sicher zu sein, dass die Reaktion eine vollständige war. Schl esslich wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf vom blau gefärbten, Chlor und Bromnatrium sowie unverändertem Natrium abfiltriert; den Aether destilliert man aus dem Wasserbade ab, bez. lässt ihn bei kleineren Mengen verdunsten, das zurückbleibende, gelb gefärbte Oel aber wird noch längere Zeit in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erhitzt. Endlich wird das Arsin in einen Erlenmeyer-Kolben gebracht mit absolutem Alkohol überschichtet bis an der Berührungsstelle eine trübe Zone entsteht und das Gemisch für längere Zeit sich selbst überlassen. Man unterstützt zweckmässig die Krystallbildung durch Einsetzen des Kolbeninhaltes in eine Kältemischung; auch Reiben der öligen Masse mit dem Glasstab und Zusatz von nur wenig wasserfreien Aethers zum alkoholischen Gemische führt zum

Ziel. Am besten für die Herbeiführung der Krystallisation des Arsins wirkt immer die natürliche Kälte. Wenn man das Oel einige Tage bei 4 - 6° Kälte sich selbst überliess wurden wohlausgebildete, kleine, durchsichtige, das Licht brechende Krystalldrusen erhalten. Man befreit dieselben von noch anhaftendem Oele, indem man sie wie üblich, auf einen Thonteller bringt und schliesslich nochmals mit absolutem Alkohol wäscht. Versuche zur Krystallisation durch Einlegen des Gefässes mit dem Gemisch von absolutem Alkohol und Arsin in der Schüttelmaschine verliefen negativ.

Aus 110 Gramm angewandtem p-Bromäthylbenzol wurden 30 Gramm Triäthylphenylarsin erhalten gleich 27%, während die theoretische Ausbeute 70% beträgt.

Das Triäthylphenylarsin schmilzt bei 78° löst sich leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heissem Alkohol und Eisessig, sehr schwer, in kaltem Alkohol.

Das Molekulargewicht berechnet sich zu 390 und wurde durch Bestimmung der Gefrierpunkterniedrigung nach Raoult zu 384 bei einer Depression von 0,215° gefunden.

Angew. Substanz	Benzol	Depression
0,2050 g	12,45 g	0,215

$$M = \frac{50.1,65}{0,215} = 384.$$

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Elementaranalyse:

0,1746 g Substanz ergaben 0,4712 g CO_2 und 0,1123 g H_2O.

Arsenbestimmung:

0,2120 g Substanz lieferten 0,0841 g $Mg_2 As_2 O_7$ entsprechend 19,2% As.

Berechnet.	Gefunden.
C = 73,85%	73,61%
H = 6,92%	7,14%
As = 19,25%	19,20%

Triäthylphenylarsinquecksilberchlorid.

$(C^6 H^4 C^2 H^5)^3 As. Hg Cl^2$

Man stellt gern bei schwer krystallisierenden tertiären Arsinen oder Phosphinen die Quecksilberdoppelverbindung dar, um diese dann mit alkoholischer Kalilauge zu zersetzen und so das Arsin oder Phosphin zu gewinnen. Auf das Triäthylphenylarsin bezogen, würde sich der Vorgang wie folgt formulieren:

$$(C^6 H^4 C^2 H^5)^3 As, Hg Cl^2 + 2 KOH =$$

$$(C^6 H^4 C^2 H^5)^3 As + 2 KCl + HgO + H^2O.$$

Obige Quecksilberdoppelverbindung entsteht durch Einwirkung einer heissen alkoholischen Lösung des Triäthylphenylarsins auf eine ebensolche von Quecksilberchlorid. Beim Vermischen beider Lösungen scheidet sich die Verbindung als weisser Niederschlag aus, der sich beim Abkühlen und Reiben der Gefässwand mit dem Glasstab noch vermehrt.

Der Krystallbrei wird abgesaugt und zur Entfernung von überschüssigem Quecksilberchlorid mit heissem Alkohol ausgewaschen.

Die Doppelverbindung ist unlöslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol wie in Aether, aber löslich in Eisessig, aus welcher Lösung sie in Krystallen erhalten werden kann. Die wiederholt mit Alkohol gewaschenen, darauf getrockneten Krystalle waren reinweiss und lichtbrechend.

Der Schmelzpunkt lag bei 132°. Die Quecksilberbestimmung wurde wie folgt, ausgeführt:

Zunächst wurde eine abgewogene Menge der Doppelverbindung in heissem Eissessig gelöst, das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt und dieses auf einem bei 100° getrockneten wie gewogenen Filter abfiltriert. Hierauf wurde der Niederschlag mit heissem Eisessig, darnach mit heissem Alkohol tüchtig nachgewaschen und das Filter mit Niederschlag bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Quecksilberbestimmung.

0,2792 g Substanz lieferten 0,1017 HgS entsprechend 31,4% Hg.

Berechnet.	Gefunden.
Hg. 31,28%	31,40%

Triäthylphenylarsindichlorid.

$$(C^6H^4.C^2H^5)^3As\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$$

Ein trocknes Reagensglas mit gut schliessendem, zweifach durchbohrtem Stopfen, durch dessen eine Bohrung ein Glasrohr kurz über die Flüssigkeit mündend als Zuleitungsrohr ging und dessen andere Bohrung ein Chlorcalciumrohr trug wurde mit einer Lösung 2,5 g Triäthylphenylarsin in 10 g Tetrachlorkohlenstoff beschickt und mit einem Chlorentwicklungsapparat verbunden. Hierbei wurde das Chlor in lebhaftester Weiss absorbiert, was sich durch Erwärmen des Reagensrohrinhaltes unzweifelhaft zeigte. Das Produkt dieser Reaktion: das Dichlorid fällt sofort in reinweissen Krystallen quantitativ aus. Zur Verdrängung des überschüssigem Chlors wurde Kohlensäure durchgeleitet, hierauf die Krystalle abgesaugt und mit wasserfreiem Aether ausgewaschen. Diese bringt man nun auf einen Thonscherben und trocknet sie über Phosphorpentoxyd im Exsikkator; anderenfalls läuft man Gefahr durch den Einfluss der Luft das beständigere Oxychlorid zu erhalten. Das Triäthylphenylarsindichlorid ist leicht in Weingeist, wie auch absolutem Alkohol löslich, dagegen sehr schwer in Wasser.

Es schmilzt bei 246°.

Chlor-Bestimmung.

0,1090 g Substanz ergaben 0,0671 g AgCl entsprechend 15,69% Cl.

Berechnet.	Gefunden.
Cl = 15,4 %	15,69.

Triathlphenylarsindibromid.

$$(C^6H^4.C^2H^5)^3\ As\begin{matrix}Br.\\Br.\end{matrix}$$

Analog der Darstellung des eben beschriebenen Dichlorides wurde die obige Verbindung erhalten indem 1 g (1 Mol.) Arsin in Tetrachlorkohlenstoff gelöst allmählich mit einer gleichen Lösung von 0.5 g (1 Mol.) Brom versetzt wurde. Auch hier trat direkt die Reaktion ein, indem sich die Mischung erwärmte und das Dibromid in reichlicher Menge in Form kleiner hygroskopischer das Licht brechender Krystalle ausgeschieden wurde. Dieselben wurden aus Alkohol umkrystallisiert und zeigten den Schmelzpunkt 212 °.

Ammoniak, wie auch Natronlauge verwandeln das Dibromid in das Hydroxyd.

Brom-Bestimmung.

0,2203 g Substanz ergaben 0,1498 g AgBr entsprechend 28,94 % Br.

Berechnet.	Gefunden.
Br = 29,09 %	28,94 %

Jodverbindungen des Triäthylphenylarsins.

Vermischt man die Lösung von 1 g (1 Mol.) Triäthylphenylarsin in Tetrachlorkohlenstoff mit einer

ebensolchen Lösung von 1,25 g (2 Mol.) Jod und überschichtet mit wasserfreiem Aether so scheidet sich ein dickes dunkelbraunes Oel ab, das weder durch weiteren Zusatz von wasserfreiem Aether noch durch Bearbeiten mit dem Glasstabe erstarrte.

Auch beim Vermischen verdünnter Lösungen von 1 g (1 Mol.) Triäthylphenylarsin mit 0,6 g (1 Mol.) Jod in Tetrachlorkohlenstoff konnte keine krystallinische Verbindung erhalten werden.

In beiden Fällen blieben die erhaltenen Produkte selbst nach wochenlangem Stehen noch dick und ölig.

Triäthylphenylmethylarseniumjodid.

$$(C^6H^4.C^2H^5)^3As\begin{matrix}J\\CH^3.\end{matrix}$$

5 g Triäthylphenylarsin wurden mit einem Ueberschuss von Jodmethyl, ca. 15 g, in einem Erlenmeyerkolben auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 10 Stunden lang erhitzt bis das Gemisch zähflüssig geworden war. Hierauf wurde das Kölbchen mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen und das noch etwa vorhandene Jodmethyl an der Pumpe abgesaugt. Es empfiehlt sich dabei das Kölbchen in ein höchstens 50° haltendes Wasserbad zu stellen. Alsdann wäscht man den Inhalt des Kölbchens mehrere Male mit gewöhnlichen Aether aus, indem man das Reaktionsprodukt mit Aether und einem Glasstabe bearbeitet; dabei werden

etwa unangegriffene Teile der Komponenten entfernt. Nun löst man in Alkohol, bringt die Lösung in ein recht geräumiges Becherglas und fällt das Jodid durch reichlichen Zusatz (ca. $^1/_2$ l) von gewöhnlichem Aether aus. Die Fällung ist nahezu quantitativ; man saugt den Niederschlag ab und bringt ihn auf einen Thonteller.

Schon während des Erhitzens am Rückflusskühler scheidet sich das Triäthylphenylarsoniumjodid in kleinen, schwach gelblich gefärbten Krystallen aus, die mit Aether nachgewaschen und aus Wasser umkrystallisiert werden können. Die so erhaltenen Krystalle sind schön ausgebildet und brechen das Licht stark.

Der Schmelzpunkt lag bei 126°. Das Jodid ist leicht löslich in Alkohol, Wasser, Aceton, schwer dagegen in gewöhnlichem Aether.

Jodbestimmung:

0,2354 g Substanz ergaben 0,1032 g AgJ, entsprechend 23,7 % J.

Berechnet.	Gefunden.
J = 23,87 %	23,7 %.

Triäthylphenylarsinhydroxyd.

$$(C^6H^4.C^2H^5)^3\,As\begin{matrix}OH\\OH.\end{matrix}$$

Versetzt man die mit wenig Alkohol bewirkte Lösung des Dichlorides mit destilliertem Wasser bis

zur eben beginnenden Trübung und fügt kaustischse Alkali zu, so scheiden sich ausserordentlich feine Nadeln in grosser Menge ab. Man saugt dieselben ab, wäscht aus und krystallisiert aus wenig Alkohol um.

Der Schmelzpunkt liegt bei 180°.

Das Hydroxyd ist schwer löslich in Wasser, dagegen löst es sich leicht in heissem Weingeist und Alkohol.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2470 g Substanz ergaben 0,6134 g CO^2 entsprechend 67,7 % C. 0,1580 g H^2O entsprechend 7,09 % H.

Berechnet.	Gefunden.
C = 67,92 %	67,7 %
H = 6,84 %	7,09 %

Triäthylphenylarsinsulfid.

$(C^6H^4.C^2H^5)^3As=S.$

In die verdünnt alkoholische Lösung des p-Triäthylphenylarsinoxydes wird ein mässiger Strom von Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Nach einiger Zeit beginnt unter kaum merklicher Erwärmung die Abscheidung des Sulfides in Form kleiner braun gefärbter Krystalle in guter Ausbeute.

Die Reaktion dabei ist folgende:

$$(C^6H^4.C^2H^5)^3AsO + H^2S = (C^6H^4.C^2H^5)^3AsS + H^2O.$$

Die Krystalle wurden abgesaugt, wiederholt mit Alkohol gewaschen und getrocknet, und schliesslich von etwa in geringer Menge entstandenen Arsensulfides durch öfteres Ausziehen mit Benzol gereinigt.

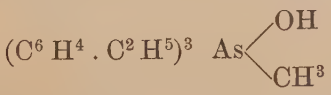
Das aus heissem Alkohol umkrystallisierte Sulfid bildet kleine Krystalle, die in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Aether und Alkohol sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 123°.

Schwefelbestimmung.

0,2040 g Substanz ergaben 0,1111 g $BaSO^4$ entsprechend 7,49 % S.

Berechnet.	Gefunden.
S = 7,58	7,49 %

Triäthylphenylmethylarsoniumhydroxyd.



Eine wässerige Lösung von 4 g Triäthylphenylmethylarsoniumjodid wurde mit überschüssigem frisch gefällten feuchten Silberoxyd zusammengebracht und im Schüttelapparat so lange gelassen, bis eine abfiltrierte Probe mit Salpetersäure und Silbernitrat keine Trübung mehr hervorbrachte d. h. kein Halogen sich mehr nachweisen liess. Hierauf wurde vom abgeschiedenen Jodsilber und noch unverändertem Silberoxyd abfiltriert und vom Filtrat der Alkohol verdampft. Dabei ist zu beachten, dass die Temperatur des Wasserbades höchstens auf 50 Grad

steigt. Sicherer jedoch ist es den Inhalt in ein Becherglas zu bringen und im Exsikkator den Ueberschuss an Wasser abzusaugen, jedoch nicht etwa zur Trockne.

Die Reaktion ist folgende:

$$(C^6H^4 . C^2H^5)^3 As\, {}^{J}CH^3 + Ag\,OH =$$

$$(C^6H^4 . C^2H^5)^3 As \begin{matrix} OH \\ CH^3 \end{matrix} + Ag\,J.$$

Das Hydroxyd krystallisiert aus der vorsichtig eingedampften Lösung nur äusserst schwierig, die Hauptsache bleibt ein dicker Syrup.

Triäthylphenylarsinchlormethylat.

$$(C^6H^4 . C^2H^5)^3\ As \begin{matrix} Cl \\ CH^3. \end{matrix}$$

Das soeben beschriebene Triäthylphenylmethylarsoniumhydroxyd wurde in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt:

$$(C^6H^4 . C^2H^5)^3 As \begin{matrix} OH \\ CH^3 \end{matrix} + H\,Cl =$$

$$(C^6H^4 . C^2H^5)^3 As \begin{matrix} Cl \\ CH^3 \end{matrix} + H^2O.$$

Die salzsaure Lösung wurde mit Tierkohle gekocht, filtriert und zum Verdunsten über Schwefelsäure im Exsikkator zur Krystallisation gestellt wobei sich die Verbindung in feinen Nädelchen ausschied.

Platindoppelsalz.

$$\left[(C^6H^4 . C^2H^5)^3 As \begin{matrix} CH^3 \\ Cl \end{matrix}\right]^2 PtCl^4.$$

Versetzt man einen Teil der Lösung der Triäthylphenylmethylarsoniumchlorides mit Platinchlorid so scheidet sich das Platindoppelsalz als krystallinischer Niederschlag sofort in reichlicher Menge aus.

Dasselbe wurde nun aus mit wenig Salzsäure versetztem Weingeist umkrystallisiert, wodurch wohlausgebildete grosse Krystalle erhalten wurden.

Die Ausbeute war quantitativ. Der Schmelzpunkt lag bei 190°. Einen Krystallwassergehalt hatte das Platindoppelsalz nicht, denn das bei 110° getrocknete Salz zeigte keine Gewichts abnahme.

Platinbestimmung.

0,2436 g Substanz ergaben 0,0394 g Pt. entsprechend 16,1% Pt.

Berechnet.	Gefunden.
Pt. = 16,01%	16,1%.

Trinitrotriäthylphenylarsinoxyd.

$$\left(C^6H^3 \begin{matrix} C^2H^5 \\ NO^2 \end{matrix}\right)^3 As = O.$$

In ein Gemisch von 40 g rauchender Salpetersäure und 100 g konzentrierter Schwefelsäure werden unter Umrühren 10 g Tryäthylphenylarsin bei beständigem Schütteln des Säuregemisches eingetragen.

Es ist empfehlenswert, das Becherglas in Eiswasser zu stellen, da die Reaktion unter merklicher Wärmeentwicklung vor sich geht. Nach der Reaktion erwärmt man zweckmässig das erhaltene Produkt einige Stunden auf einem 50 bis 60 Grad warmen Wasserbade und giesst die erhaltene Flüssigkeit unter beständigem Rühren in viel kaltes Wasser; es scheidet sich dabei der Nitrokörper in schwach gelblich gefärbte, voluminöse Flocken aus, die tüchtig ausgewaschen aus heissem, verdünnten Alkohol umkrystallisiert werden.

Man erhält so schöne Nadeln die leicht in heissem Weingeist, Eisessig, schwer dagegen in kaltem Weingeist löslich sind. Wenn man der Bildung der Krystalle Zeit lässt, so schiessen sie aus Alkohol in $1^1/_2$ centimeter langen Spiessen an.

Die Ausbeute beträgt bei 10 g angewandtem Triäthylphenylarsin 12 g. —

Der Schmelzpunkt liegt bei 232^0. Beim Erhitzen im trocknen Reagenzrohr schmilzt der Nitrokörper zuerst, um dann unter Feuerscheinung und Hinterlassung einer grossblassigen Kohle zu verpuffen.

Ist das Arsin mit anhaftendem Oel verunreinigt oder will man nur letzteres zur Darstellung des Nitrokörpers verarbeiten, so behandelt man es wiederholt in der Hitze mit rauchender Salpersäure, bis endlich ein dickes gelbes Oel entstanden ist. Das heisse Produkt wird nun unter beständigem Rühren in eiskaltes Wasser, besser noch in Schnee gegossen, wobei sich das Trinitrotriäthylphenylarsinoxyd als gelb

gefärbter Körper flockig abscheidet. Dieser wird nach dem Auswaschen in Alkohl gelöst, die Lösung mit frisch geglühter Tierkohle stundenlang am Rückflusskühler gekocht, filtriert und zur Krystallisation gestellt.

Verbrennungen dieser mit Kohle behandelten Verbindung zeigten einen zu hohen Kohlenstoffgehalt, es ist deshalb ratsam ein für solche Zwecke präpariertes Filtrierpapier zu benutzten, da häufig staubförmige für das Auge nicht sichtbare Kohlenpartikeln das gewöhnliche Filtrierpapier passieren und der Mehrgehalt des Kohlenstoffs bei den Verbrennungen dadurch seine Erklärung findet.

Versuche das Oxyd durch Behandeln mit phosphoriger Säure zu den Trinitroarsin zu reduzieren, scheiterten, man bekam entweder das Oxyd des Nitrokörpers unverändert zurück oder erhielt braune, schmierende Flocken.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,1400 g Substanz ergaben 0,2730 g CO^2 entsprechend 53,1% C. 0,0606 g H^2O entsprechend 4,8% H.

Berechnet.	Gefunden.
C = 53,2%	53,1%
H = 4,4%	4,8%

Stickstoffbestimmung.

0, 2280 g Substanz ergaben bei einer Temperatur von 20° C und einem Barometerstand von 770 mm 15,8 cm feuchten Stickstoff, entsprechend einem Gehalte von 7,9% N.

Berechnet.	Gefunden.
N = 7,76%	7,9%.

Triamidotriäthylphenylarsin.

$$\left(C^6H^3\begin{cases}C^2H^5\\NH^2\end{cases}\right)^3As.$$

Wie bereits erwähnt, wird das Trinitroäthylphenylarsinoxyd durch die Behandlung mit nascierendem Wasserstoff zu Triamidotriäthylphenylarsin reduziert.

5,4 g (1 Mol.) Trinitrotriäthylphenylarsinoxyd werden in einer entsprechenden Menge, nicht zu wenig, Eisessig gelöst und hierauf Zinn 5,3 g (4,5 Mol) hinzugefügt.

Nach kurzer Zeit fängt der Eisessig an zu sieden. Man fügt deshalb zweckentsprechend unter gutem Umschütteln nicht zu viel konzentrierte Salzsäure 6,5 g (18 Mol) hinzu und mildert die Reaktion durch zeitweises Einstellen in kaltes Wasser. Hierbei scheidet sich oft eine weisse Substanz aus, die durch weiteren Zusatz von Salzsäure und durch Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Sieden wieder in Lösung geht.

Die Reaktion ist beendet, wenn eine Probe in Wasser gegossen keine Treibung mehr giebt, d. h. alle Nitroverbinduug reduziert ist.

Die salzsaure Lösung wird nun durch Verdampfen bis zur Krystallisation des Zinn-Doppelsalzes zur teigartigen Masse eingemengt. Der Rückstand in Wasser gelöst und durch längeres Einleiten eines kräftigen Stromes von Schwefelwasserstoff in die Lösung das Zinn heiss gefällt.

Das ganz klare Filtrat, das wiederholt geprüft werden muss, ob alles Zinn vollständig ausgefällt ist, wird nun bis zur Krystallisation des salzsauren Salzes eingedampft.

Zur Ausführung der Prüfung auf etwa noch vorhandenes Zinn versetzt man vorsichtig mit Natronlauge, jedoch so, dass die Flüssigkeit noch eben sauer reagiert, und leitet Schwefelwasserstoff ein. Fällt dann noch Zinnsulfid aus, so dampft man wieder ein, bis alle Salzsäure verjagt ist und leitet von Neuem Schwefelwasserstoff ein. Wird durch diese wiederholten Operationen die Mutterlauge dunkel gefärbt, so kocht man einige Stunden mit frisch geglühter Tierkohle und erreicht dadurch, dass die zur Krystallisation gestellte Flüssigkeit fast farblose Krystalle liefert.

Durch Alkali kann man nun die Amidoverbindung ausscheiden, sie fällt anfangs in weissen, später aber leicht grau werdenden Flocken, die abgesaugt und sorgfältig ausgewaschen werden. An der Luft verändert sich die Amidoverbindung weiter, um schliesslich eine hellbraune Farbe anzunehmen.

Beim Umkrystallisieren erleidet man grosse Verluste, da das Triamidotriäthylphenylarsin zwar in Alkohol schwer löslich ist, sich aber erst beim völligen Verdunsten wieder abscheidet. Hierbei resultierten kleine, nur ganz schwach gefärbte Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 250° lag.

Die Amidoverbindung ist in Säuren leicht löslich unterscheidet sich aber von der entsprechenden Phenylverbindung dadurch, dass sich bei Zusatz von Schwefelsäure das schwefelsaure Salz nur schwer abscheidet.

Salzsaures Triamidotriäthylphenylarsin.

$$As\begin{cases} C^6H^3 . C^2H^5 . NH^2, HCl \\ C^6H^3 . C^2H^5 . NH^2, HCl \\ C^6H^3 . C^2H^5 . NH^2, HCl \end{cases}$$

Durch Auflösen der Base in Salzsäure erhält man das salzsaure Salz, das beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in farblosen, kleinen Krystallen hinterbleibt. Dieselben sind in Wasser und Aether schwer, dagegen leicht in Alkohol löslich.

Der Schmelzpunkt lag bei 275°, jedoch begann die Zersetzung der Verbindung schon bei 250°.

Chlorbestimmung.

0,1532 g Substanz ergaben 0,1194 g AgCl = 19,27% Cl.

Berechnet.	Gefunden.
Cl = 19,5%	I9,27%.

Versuche zur Darstellung der Acetyl- und Benzoyl-Verbindungen des Triamidotriäthylphenylarsins.

Sowohl die Triamidoverbindung des Triphenylarsins, wie des Tritolylarsins lassen sich leicht in die Acetylverbindung unter Anwendung von Essigsäureanhydrid überführen. Der Vorgang ist folgender:

$$(C^6H^3 . CH_3NH^2)^3 + 3\,\begin{matrix} CH^3.CO \\ CH^3.CO \end{matrix}\!\!>\!O =$$

$$(C^6H^3 . CH_3 . NH . COCH^3)^3\,As + 3\,CH_3COOH.$$

Es wurde desshalb in derselben Weise auch die Acetylierung des Triamidotriäthylphenylarsins versucht Bereits beim Zusammenbringen beider Komponenten erwärmte sich der Inhalt des Gefässes intensiv, ein Zeichen für die stattfindende Reaktion.

Das Reaktionsgemisch wurde dann noch einige Zeit gekocht, filtriert und zur Krystallisation bei Seite gestellt; es schieden sich jedoch keine Krystalle aus, und auch auf Zusatz von Wasser oder von Aether konnte kein fassbares Produkt erhalten werden, so dass die Verbindung in reinem Zustand nicht zu gewinnen war. Ein Teil der Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Lösung mit Natronlauge versetzt; es schied sich dann die freie Amidoverbindung wieder aus.

Auch die Darstellung einer Benzoylverbindung unter Anwendung von Benzoylchlorid gelang nicht. Nachdem sich das Amid in der Hitze in Benzoylchlorid gelöst hatte, wurde das Reaktionsprodukt zur Krystallisation hingestellt, leider mit demselben negativen Erfolge, wie bei der eben beschriebenen Acetylverbindung.

Einwirkung konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2 auf das Triäthylphenylarsin.

Von besonderem Interesse war die Einwirkung von Salpetersäure von bestimmtem spezifischen Gewicht auf das Triäthylphenylarsin, da sich auf diese Weise nach den Untersuchungen von Michaelis und dessen Schülern[1] Carbonsäuren des Triphenylarsinoxydes bilden.

Zur Ausführung dieser Reaktion wurde 1 g (1 Mol.) Arsin mit 2 g (1 Mol.) Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht im Druckrohr auf 150—160 Grad, während 10 Stunden erhitzt. Hierbei zerfällt die Salpetersäure wie folgt:

$$2\,HNO^3 = 2\,NO + O^3 + H^2O.$$

[1]) Ann. der Chem. 320, 278.

Der krystallinisch erstarrte Rohrinhalt wurde zerdrückt, mit Natronlauge gelöst und mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt. Die dabei ausgeschiedene Säure war schwach gelblich gefärbt und verblieb nach dem Verdunsten des zur Krystallisation zugefügten Alkohols in zarten Blättchen. Kochen der Lösung mit Kohle und nochmaliges Umkrystallisieren führte zu einer krystallinischen Masse, die unlöslich in Wasser, Aether, Ligroin, Benzol war, sich aber leicht in Alkohol und Eisessig löste.

Der Schmelzpunkt lag bei 190°. Die Analyse der so erhaltenen Säure ergab Zahlen, die zwar nicht auf die Triphenyldiäthylarsincarbonsäure stimmte, deren Darstellung beabsichtigt war, sich aber wohl mit den Analysenzahlen einer Dicarbonsäure deckte.

$$O = As \begin{cases} C^6H^4 . C^2H^5 \\ C^6H^4 . COOH \\ C^6H^4 . COOH \end{cases}$$

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2037 g Substanz gaben 0,4495 CO^2 entsprechend 60,2% C. 0,0967 H^2O entsprechend 5,2% H.

Berechnet.	Gefunden.
C = 60,2%	60,2%
H = 4,4%	5,2%.

Darstellung des Phenyläthylchlorarsins.

$$C^6H^4 \begin{cases} C^2H^5 \\ AsCl^2 \end{cases}$$

Zur Ueberführung des Triäthylphenylarsins in das p-Triäthylphenylarsenchlorür oder Phenyläthylchlorarsin

wurde das als Oel erhaltene Triäthylphenylarsin verwendet, indem es auf dem Wasserbade von den letzten Mengen noch anhaftenden Aethers befreit und ohne jede weitere Reinigung in der 4 – 5 fachen Menge Arsentrichlorides gelöst in ein Einschmelzrohr gefüllt wurde. Dasselbe kann man unbeschadet bis reichlich über die Mitte mit der Auflösung beschicken, um es dann 48 Stunden bei 220° im Schiessofen zu erhitzen.

Die Umsetzung wird durch folgende Formel veranschaulicht:

$$(R)^3 As + 2\,As Cl^3 = 3(R)\,As Cl^2.$$

Eine andere Menge Triäthylphenylarsin wurde mit der zehnfachen Menge Arsentrichlorid eingeschlossen und 36 Stunden auf 240 Grad erhitzt und endlich eine dritte Portion Arsin ebenfalls in der zehnfachen Menge gelöst 60 Stunden auf 230° erhitzt. Dabei wurde die Schiessofentemperatur sehr sorgfältig reguliert. Die Ausbeute des letzten Versuches fiel relativ am besten aus.

Die Rohrinhalte, die gewöhnlich durch etwas ausgeschiedenes metallisches Arsen getrübt waren, wurden nun der fraktionierten Destillation bez. der Destillation im Vakuum unterworfen. Dabei geht zuerst bis 140° ein Gemiseh von Aethylbenzol und Arsentrichlorid, hierauf reines Arsentrichlorid und dann eine wasserhelle nicht erstarrende Flüssigkeit über. Bei 150° und 13 mm Druck destillierte dann im Vakuum das Phenyläthylchlorarsin als schwach gelblich gefärbtes Oel über; nun wurde, bis Zersetzung eintrat, d. h. die übergehenden Tropfen wie Kolbeninhalt sich dunkel färbten, destilliert.

Letzterer wird ebenso wie das abdestillierte Arsentrichlorid wieder zur weiteren Darstellung des Phenyläthylchlorarsins verwendet.

Die Bildung von Aethylbenzol [1] rührt von der Einwirkung durch sekundäre Reaktion gebildete Salzsäure auf Phenyläthylchlorarsin und Triäthylphenylarsin her.

$$C^6H^4.C^2H^5.AsCl^2 + HCl - C^6H^5.C^2H^5 + AsCl^3.$$
$$(C^6H^4.C^2H^5)^3As + HCl = 3\,C^6H^5.C^2H^5 + AsCl^3.$$

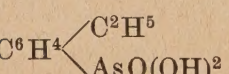
Durch wiederholte Destillation im Vakuum erhält man das Phenyläthylchlorarsin vollkommen rein und hell als ein ätzendes, giftiges Oel. Aus diesem Grunde erscheint auch beim Oeffnen der Schiessrohre grosse Vorsicht geboten.

Chlorbestimmung:

0,2703 g Substanz ergaben 0,3085 g AgCl entsprechend 28,22 % C.

Berechnet.	Gefunden.
Cl = 28,29 %	28,22 %.

Phenyläthylarsinsäure.



Die Säure wird relativ leicht gewonnen, indem man das Phenyläthylchlorarsin in nicht zu viel Eisessig löst und dann mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Dabei geht die Reaktion so intensiv vor sich,

1) Ber. 27, I, 265.

dass häufig der Inhalt, wenn der Zusatz des hochprozentigen Wasserstoffsuperoxydes nicht ganz allmählich erfolgt, aus dem Gefäss herausgeschleudert wird. Durch Zusatz von 3%igen Wasserstoffsuperoxyd zum Chlorarsin erfolgte die Bildung der Phenyläthylarsinsäure nicht, oder doch nur sehr langsam. Beim Erkalten schied sich dieselbe in feinen, reinweissen Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 171° lag. Die Säure ist in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1640 g Substanz gaben 0,2486 g CO^2 entsprechend 41,34 % C. 0,0743 g H^2O entsprechen 4,9 % H.

Berechnet.	Gefunden.
C = 41,74 %	41,34 %
H = 4,8 %	4,9 %.

Vorliegende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium zu Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet Herrn Professor Dr. A. Michaelis auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das mir entgegengebrachte Wohlwollen und für die freundliche Unterstützung, welche er mir während meiner Arbeit zu teil werden liess.